

BEST AVAILABLE COPY

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/040031 A1(51) 国際特許分類⁷: C22C 38/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014066

(22) 国際出願日: 2003年11月4日 (04.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-320568 2002年11月1日 (01.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 Ibaraki (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板垣 孟彦 (ITAGAKI, Takehiko) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機

構内 Ibaraki (JP). 鳥塚 史郎 (TORIZUKA, Shiro) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 九津見啓之 (KUTSUMI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒107-0062 東京都港区南青山6丁目11番1号 スリーエフ南青山ビルディング7F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

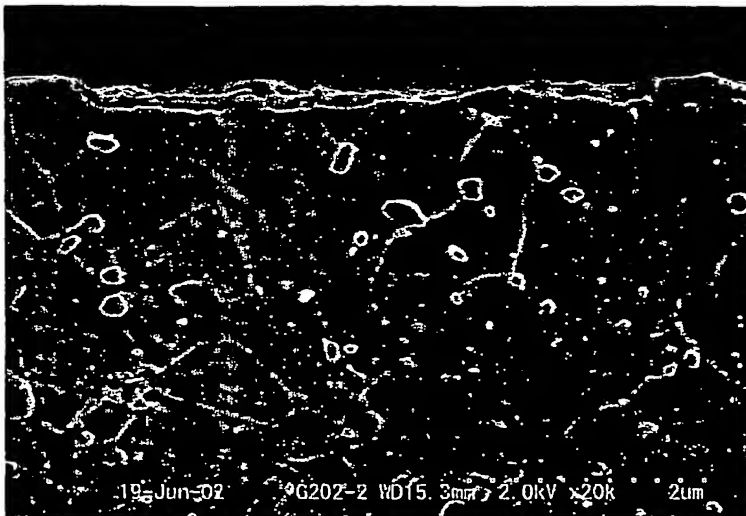
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OXIDATION-RESISTANT HIGH Cr FERRITIC HEAT RESISTANT STEEL

(54) 発明の名称: 耐酸化性高Crフェライト系耐熱鋼の製造方法



(57) Abstract: A high Cr ferritic heat-resistant steel (having a Cr content of 15 mass % or less), which has a deformation texture comprising elongated ferrite grains or a fine crystal grain structure having a ferrite grain diameter of 3 μ m or less in the region having a depth from the surface of at least 10 μ m, and has a protective film on the surface thereof. The high Cr ferritic heat-resistant steel has an improved resistance to oxidation with no reduction of strength at a high temperature or toughness.

(57) 要約: 高Crフェライト系耐熱鋼を (Cr含有量15mass%以下)で、少なくとも表面深さが10 μ mの領域が、伸長したフェライト粒からなる加工組織であるか、あるいはフェライト粒径3 μ m以下の微細結晶粒組織を有し、表面に保護皮膜を有し、高温強度の低下や靱性の低下を生じることなく

耐酸化性が改良された高Crフェライト系耐熱鋼とする。

WO 2004/040031 A1

明 細 書

耐酸化性高Crフェライト系耐熱鋼の製造方法

技術分野

この出願の発明は火力発電ボイラや化学工業装置などの高温および低酸素分圧雰囲気下で使用されるフェライト系耐熱鋼の製造方法に関するものである。

背景技術

我が国では全電力需要の約60%が化石燃料を使った火力発電により供給されているが、この化石燃料を燃焼させるには多量の二酸化炭素が排出される。

一方、地球温暖化防止に向けての二酸化炭素の排出規制や資源エネルギーの有効利用の観点から火力発電プラントの発電効率を高めることが強く求められている。火力発電プラントのような高温・高圧に耐える材料としては、耐熱鋼や耐熱合金が使用されているが、このような耐熱鋼や耐熱合金を大気雰囲気中で使用する場合には、表面に緻密な酸化物皮膜が形成されてこれが保護層として機能する。

しかしながら、火力発電ボイラのように高温水蒸気中で、低酸素分圧雰囲気下では酸素の供給が十分でなく酸化物の保護皮膜が形成されないため大気雰囲気中で使用する装置に比べて酸化損傷が大きくなる。

一般に、Crの含有量が25mass%以上のCr含有耐熱鋼や耐熱合金は高温水蒸気雰囲気下でも耐酸化性の保護皮膜が形成されるため優れた耐酸化性を示す。

また、Crの含有量が20mass%前後のCr含有耐熱鋼や耐熱合金ではショットピーニングのような機械的処理を行なって基材の表面を改良したり、結晶粒微細化などの方法によって耐酸化性の保護皮膜を形成

することが可能である。

ところがCr含有量が15mass%以下の高Crフェライト系耐熱鋼では、Crの量が少ないため耐酸化性の保護皮膜の形成に必要なCr酸化物が十分に供給できない。そこで、これまでに、Cr含有量が15mass%以下の高Crフェライト系耐熱鋼の耐酸化性を改良する方法として、クロム(Cr)やケイ素(Si)を増加させたり、パラジウム(Pd)や白金(Pt)などを添加する方法が試みられているが(例えば、文献1-4を参照)、材質の低下を引き起こしたり、パラジウム(Pd)や白金(Pt)等の元素を添加することによる高価格化が避けられなかった。このようにCr含有量が15mass%以下、たとえば9~12mass%の高Crフェライト系耐熱鋼の耐酸化性を改良する有効な方法は未だ実現されていない。

文献1； 特開2002-69531号公報

文献2； 特開2001-192730号公報

文献3； 特開平11-61342号公報

文献4； 特開平10-287960号公報

この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、高温水蒸気中の低酸素分圧雰囲気下でも耐酸化性の保護皮膜が形成される高Crフェライト耐熱鋼を提供することを課題としている。

発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するためのものとして、以下のとおりの発明を提供する。

すなわち、この出願の発明は、第1には、Crの含有量が15mass%以下のフェライト系耐熱鋼で、少なくとも表面深さで10 μ mの領域が、伸長したフェライト粒からなる加工組織であるか、フェライトの粒径が3 μ m以下の微細組織であり、表面に保護皮膜を有する鋼を提供するも

のである。そして、第2には、伸長したフェライト粒の短径が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする鋼を、また、第3には、伸長したフェライト粒の短径が $3\mu\text{m}$ 以下であるか、フェライト粒径が $1\mu\text{m}$ 以下である鋼を提供するものである。

この出願の発明は、第4には、 $400^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ の範囲で加工を施し、少なくとも表面 $10\mu\text{m}$ の領域が加工組織または微細フェライト粒組織を形成し、予備酸化処理を行なって、保護皮膜を形成する請求項1ないし3の鋼の製造方法を提供し、第5には、加工を行う際の加工度が真ひずみで0.7以上である製造方法を、そして、第6には、予備酸化処理を大気雰囲気中で $400^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度で30分～90分間の保持として行う製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、温度 500°C での圧縮加工の後、大気中で $640^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ の予備酸化処理を行なった後、 $650^{\circ}\text{C}/100\text{h}$ の水蒸気酸化を行なった後の強加工部の断面SEM写真である。

図2は、温度 500°C での圧縮加工の後、大気中で $640^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ の予備酸化処理を行なった後、 $650^{\circ}\text{C}/100\text{h}$ の水蒸気酸化を行なった後の弱加工部の断面SEM写真である。

図3は、温度 500°C での圧縮加工の後で予備酸化処理を行わずに $650^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ の水蒸気酸化を行なった後の強加工部の断面SEM写真である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、上記のとおりの特徴を有するものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

なによりもまず特徴的なことは、この出願の発明は高温水蒸気中や低酸素分圧雰囲気下で、Crの含有量が15mass%以下の高Crフェライ

ト系耐熱鋼の耐酸化性を改良するに際し、クロム（Cr）やケイ素（Si）の組成を増加したり、パラジウム（Pd）や白金（Pt）のような元素を添加するのではなく、特定の加工や熱処理によって耐酸化性を改良していることである。このため、この出願の発明の耐酸化性改良法で得られる高Crフェライト系耐熱鋼は、組成本来の物理的特性や化学的特性を阻害しないという利点を有している。

一般に、Crの含有量が15 mass%を超える場合には、前記のとおり、ショットピーニング等の機械的処理をして鋼材の表面層を改質したり、粒径10～50 μm 程度の比較的大きな結晶粒微細化処理をすることによって耐酸化性の保護皮膜を生成させることができるが、Crの含有量が15 mass%以下の高Crフェライト系耐熱鋼では、このような処理を用いても耐酸化性の保護皮膜が形成されない。それと言うのも、Crの含有量が15 mass%以下の量だと粒径10～50 μm 程度の結晶粒微細化処理をしても Cr_2O_3 を主成分とする保護皮膜を形成するのに必要なCrを十分に、しかも均等に拡散させることができないからである。そのため高温水蒸気中で耐酸化性の保護皮膜を形成させることができない。

そこで、この出願の発明でまず重要なことは、高Crフェライト系耐熱鋼に温間強加工を行なって歪みエネルギーを高度に蓄積させるか、あるいは結晶粒径2 μm 以下の微細組織を形成させることである。この出願の発明における歪みエネルギーを高度に蓄積あるいは結晶粒径3 μm 以下の微細組織を形成させる理由としては、歪みエネルギーが高度に蓄積された鋼材は容易に再結晶して超微細粒組織が形成される。そして、この超微細粒組織の形成にともなって粒界面積が増大し、このことがクロム（Cr）の拡散促進に寄与することになる。そして、このクロム（Cr）が均等に拡散することによってクロム酸化物（ Cr_2O_3 ）が形成されて耐酸化性の保護皮膜として機能する。このようにこの出願の発明においては、歪みエネルギーを高度に蓄積する。またフェライト粒径3 μm 以下

の超微細粒組織にすることは高度に蓄積された歪みエネルギーの一形態と言える。

この出願の発明における歪みエネルギーを高度に蓄積させたり、フェライト結晶粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の微細組織を形成させるには、通常用いられている圧延や鍛造など加工熱処理によっては形成することができない。歪みエネルギーを高度に蓄積させたり、結晶粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の微細結晶粒組織を形成させるためには歪み速度 $0.1\ \text{sec}^{-1}$ 以上で加工率（断面減少率） 70% 以上の温間加工処理を行なうことが望ましい。加工率が 70% 未満の場合には、所要の歪みエネルギーの蓄積は充分でなく、予備酸化処理後においても保護皮膜の生成とその使用はあまり期待できない。

なお、温間強加工については、好ましくは $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で行うこととする。そして、このような条件で歪みを形成させることで伸長したフェライト粒あるいは微粒子を生成させることが可能となる。

伸長したフェライト粒の形態としては短径が $5\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは短径が $3\ \mu\text{m}$ 以下であるか、あるいは、フェライト粒の粒径が $3\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子である。

この出願の発明は、このようにして高Crフェライト系耐熱鋼に温間強加工を行なって歪みエネルギーを高度に蓄積させるか、または結晶粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の微細組織を形成させるものであるが、温間強加工を行なって歪みエネルギーの蓄積あるいは微細結晶組織の形成をしても、それだけで高温水蒸気中で保護皮膜が形成されるわけではない。それに引き続く予備酸化処理によって保護皮膜を生成させることが必要である。予備酸化処理は、大気雰囲気中、あるいは酸素ガス含有の不活性ガス（希ガス、あるいは窒素ガス）雰囲気中で行うのが好ましいが、大気雰囲気中とするのがより实际的である。そして、予備酸化処理は、この大気雰囲気中で $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で $30 \sim 90$ 分程度の加熱処理を行なうことが

好ましい。

この熱処理を組み合わせることによって、初めてクロム（Cr）が酸化されて、耐酸化性の保護皮膜として機能する Cr_2O_3 が形成される。

なお、予備酸化処理における加熱温度と平均結晶粒径との関係は大気雰囲気中の 660°C 以下の加熱保持試料では $0.8\mu\text{m}$ 以下であり、 $680^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ の加熱保持試料では $1\sim 2\mu\text{m}$ であることが確認されている。

このように、この出願の発明によって、今まで耐酸化性の保護皮膜を形成することができなかったCr含有量が $15\text{mass}\%$ 以下の高Crフェライト系耐熱鋼に耐酸化性の保護皮膜を形成することが可能になり高Crフェライト耐熱鋼の用途が大幅に拡大する。そして、この出願の発明は熱処理を利用するものであり、高Crフェライト系耐熱鋼としての組成に何らの変化がないと言う利点を有している。そして、形成される保護皮膜は薄く密着性が高いので剥離しにくいため剥離したスケールが配管を閉塞したり、タービン翼を磨耗させたりする危険性が大幅に減少するという効果を奏するものである。

なお、この出願の発明が対象としている高Crフェライト系耐熱鋼にはCrが $15\text{mass}\%$ 以下で含有されている各種の組成のものが含まれる。たとえば、Crは $7\text{mass}\%\sim 15\text{mass}\%$ が含まれる。

鋼、たとえば、ASME SA335 P91もしくはASME SA 213 T91に規定されている高Crフェライト耐熱鋼が含まれる。これを総称して、この出願の発明では高フェライト「系」と規定している。

実施例

<実施例>

Mod. 9Cr-1Mo鋼を 500°C で 70% の圧縮加工を行った後、微細組織領域および加工組織領域が表面に露出するように切断・研磨して、大気雰囲気中で 650°C で1hの予備酸化処理した後、この試験片

を $650^{\circ}\text{C}/100\text{h}$ の水蒸気酸化した後の強加工部の断面 SEM 写真が図 1 である。表面には Cr リッチ (Cr_2O_3) の保護皮膜 (厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下) が生成しているのが認められた。また、保護皮膜下の微細組織領域のフェライト粒の結晶粒径は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。また、保護皮膜下の加工組織領域の伸長フェライトの短径は $3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

<比較例 1>

Mod. 9Cr-1Mo 鋼を大気中 680°C で 1 h の予備酸化処理したものを $650^{\circ}\text{C}/100\text{h}$ の水蒸気酸化した。図 2 はその断面 SEM 写真であるが、加速酸化をおこして Fe リッチの 2 層スケール (厚さ約 $60\text{ }\mu\text{m}$) が厚く成長していた。フェライト粒の平均結晶粒径は $7\text{ }\mu\text{m}$ であった。

このことと、実施例との対比から、耐水蒸気酸化性を有する保護皮膜の形成には高度の歪みエネルギーの蓄積あるいは微細結晶組織の形成が必要であることが確認された。

<比較例 2>

実施例 1 と同様の方法で、Mod. 9Cr-1Mo 鋼を 500°C で 70% の圧縮加工を行った後、予備酸化処理をしないで、試験片を $650^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ の水蒸気酸化して観察した。図 3 はこの時の強加工部の断面 SEM 写真である。2 層スケール (厚さ約 $10\text{ }\mu\text{m}$) が形成されているのが認められた。

産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、従来不可能とされていた、Cr 含有量が 15% 以下の高 Cr フェライト鋼に、薄く、密着性のよい酸化防止皮膜の形成が可能になる。

請求の範囲

1. Crの含有量が15 mass%以下のフェライト系耐熱鋼で、少なくとも表面深さで10 μ mの領域が、伸長したフェライト粒からなる加工組織であるか、フェライトの粒径が3 μ m以下の微細組織であり、表面に保護皮膜を有することを特徴とする鋼。
 2. 伸長したフェライト粒の短径が5 μ m以下であることを特徴とする請求項1の鋼。
 3. 伸長したフェライト粒の短径が3 μ m以下であるか、フェライトの粒径が1 μ m以下である1または2の鋼。
 4. 400℃～800℃の範囲で加工を施し、少なくとも表面10 μ mの領域が加工組織または微細フェライト粒組織を形成し、予備酸化処理を行なって、保護皮膜を形成することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかの鋼の製造方法。
 5. 加工を行う際の加工度が真ひずみが0.7以上であることを特徴とする請求項4の製造方法。
- 予備酸化処理を大気雰囲気中で400℃～800℃の温度で30分～90分間の保持として行うことを特徴とする請求項4または5の製造方法。

図 1

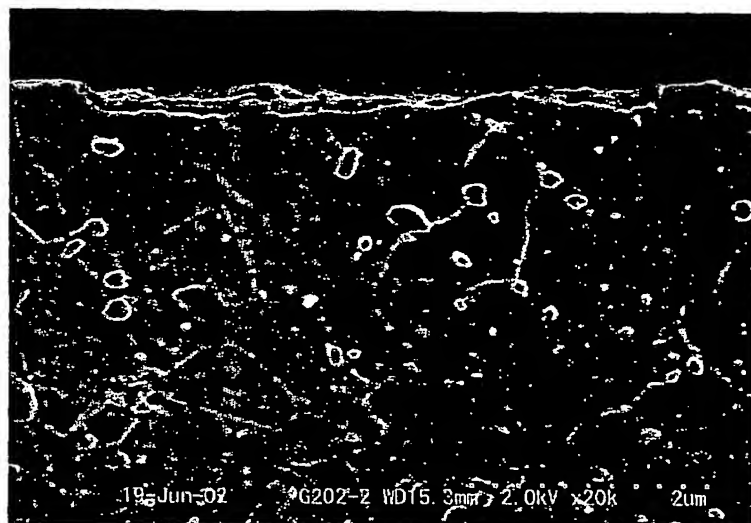


図 2

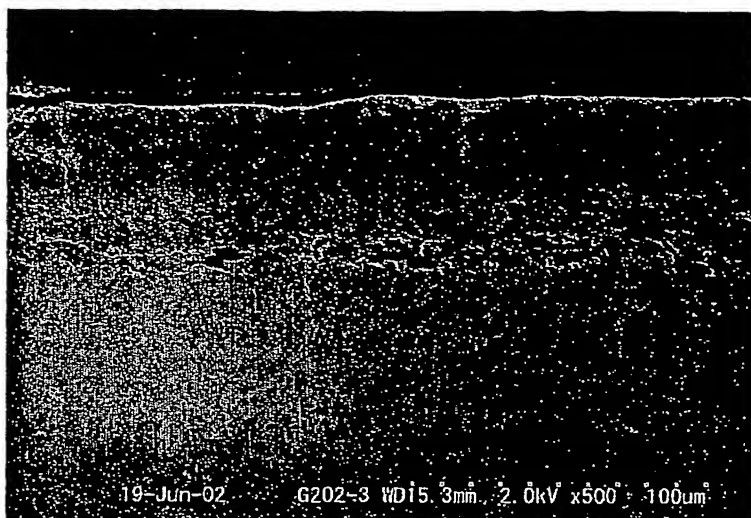
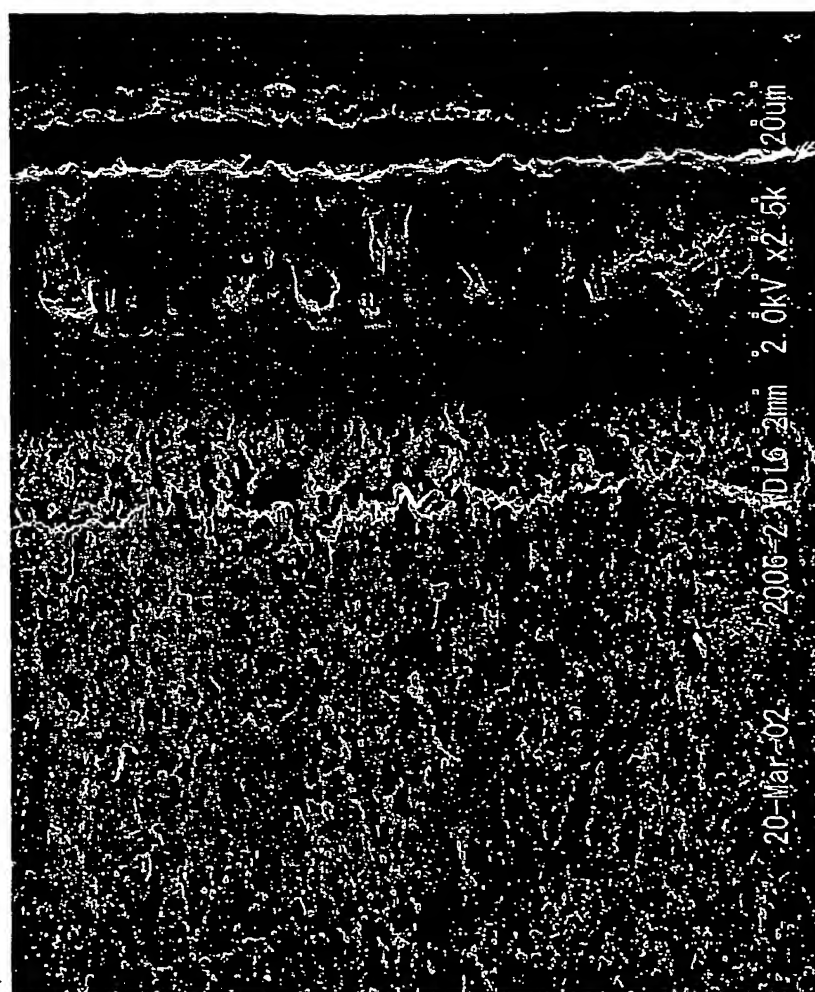


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C38/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-268554 A (Nippon Steel Corp.), 17 October, 1995 (17.10.95), (Family: none)	1-5
A	JP 9-143611 A (Nippon Steel Corp.), 03 June, 1997 (03.06.97), (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
29 January, 2004 (29.01.04)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 7-268554 A (新日本製鐵株式会社) 1995. 1 0. 17 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 9-143611 A (新日本製鐵株式会社) 1997. 0 6. 03 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 01. 04

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

4K

8315

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.